

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-303259

(P2000-303259A)

(43)公開日 平成12年10月31日(2000.10.31)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
D 0 1 F 6/94		D 0 1 F 6/94	A 4 L 0 3 5
11/04		11/04	4 L 0 3 8

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平11-104936

(22)出願日 平成11年4月13日(1999.4.13)

(71)出願人 000005359

富士紡績株式会社

東京都中央区日本橋人形町1丁目18番12号

(72)発明者 宮澤 文雄

愛知県宝飯郡小坂井町大字伊奈字南山新田
350

(72)発明者 糸山 光紀

静岡県駿東郡小山町小山89-5

(74)代理人 100068124

弁理士 大野 克躬 (外1名)

Fターム(参考) 4L035 BB02 EE05 EE20 MH09

4L038 AA04 AA14 BA03 DA06 DA20

(54)【発明の名称】 改質ポリウレタン弾性系の製造方法

(57)【要約】

【課題】 ポリウレタン弾性系の破断強伸度、応力等といった基本糸物性を損なうことなく、優れた吸湿性、生分解性を具備した改質ポリウレタン弾性系の製造方法を提供する。

【解決手段】 ウレタンプレポリマー溶液と鎖伸長剤および末端停止剤の溶液を混合して反応させるに際し、該反応と同時に又は該反応の後に両反応溶液溶媒と同じ溶媒に溶解させたアセチルセルロース溶液を添加し、均一に混合して紡糸原液とし、該紡糸原液を紡糸した後、得られたアセチルセルロース含有ポリウレタン弾性糸をアルカリ処理して改質ポリウレタン弾性糸を製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記(A)成分の溶液と(B)成分の溶液を混合して反応させるに際し、該反応と同時に又は該反応の後に、両反応溶液の溶媒と同じ溶媒に5〜40重量%の濃度で溶解させたアセチルセルロース溶液を添加し、均一に混合して紡糸原液とし、該紡糸原液を紡糸した後、得られたアセチルセルロース含有ポリウレタン弾性糸をアルカリ処理することを特徴とする改質ポリウレタン弾性糸の製造方法。

(A) 数平均分子量1000〜2500のポリマージオールと、該ジオールに対して110〜210モル%の有機ジイソシアネートを反応して得られる末端にイソシアネート基を2個有するウレタンプレポリマー。

(B) イソシアネート基と反応しうる活性水素基を2個有する鎖伸長剤およびイソシアネート基と反応しうる活性水素基を1個有する末端停止剤。

【請求項2】 アセチルセルロースの添加量が、得られたアセチルセルロース含有ポリウレタン弾性糸の全体に対して3〜15重量%であることを特徴とする請求項1に記載の改質ポリウレタン弾性糸の製造方法。

【請求項3】 ポリウレタン弾性糸の紡糸法が乾式紡糸法であることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の改質ポリウレタン弾性糸の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は吸湿性と生分解性に優れた改質ポリウレタン弾性糸の製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、ポリウレタン成形体に吸湿性・吸水性を付与するには、吸湿性・吸水性を有する粉粒体をポリウレタン溶液に添加する方法が知られており、例えば特開昭63-215768号公報にはウレタンプレポリマーに、界面活性能を有するコハク酸エステル化合物と、酢酸ビニル・アクリル酸エステル共重合体ケン化物やポリアクリル酸、デンプン・アクリル酸共重合体等の高吸水性樹脂を混合する方法が記載され、特開平8-113827号公報にはポリエステルとポリアルキレンエーテルまたは脂肪族ポリエステル的一方または両者と、調湿性を有する微細粒状シリカゲルとを含む混合組成物を溶融紡糸する方法が記載されている。

【0003】しかしこれらの方法では、添加する粉粒体の添加量を多くしないと、吸湿性・吸水性が発現しにくく、この技術をポリウレタン弾性糸の製造に用いると、ノズル詰まりが起き易く、更に、添加量を多くするに伴い紡調が悪化し、得られたポリウレタン弾性糸の破断強度、応力等といった基本糸物性も低下するという欠点があった。

【0004】また別の方法として、ポリマージオール成分の一部にポリエチレングリコールを用いる等、ポリウレタンを構成する成分に親水性の高いものを用い、吸湿

性を有するセグメントをポリウレタン分子鎖中に導入する方法も知られており、例えば特開昭62-290714号公報には平均分子量200〜600のポリエチレングリコールと有機ジカルボン酸又は有機ジカルボン酸とε-カプロラクトン及び/または短鎖ポリオールを反応させてポリオキシエチレン含有率17〜70%、平均分子量500〜3000のポリエーテルエステルポリオールとなし、これを鎖伸長剤の存在下、有機ポリイソシアネートと反応させポリエチレングリコール含有量15〜62重量%のポリウレタン重合体とする方法が記載されている。しかしこの方法では、吸湿性を有するセグメントを分子鎖中に導入するため、この技術を繊維に適用した場合には、得られたポリウレタン弾性糸の耐加水分解性、耐熱性が劣ったり、破断強度、応力等といった基本糸物性も低下するという欠点があった。また、特開平10-251371号公報にはポリオール成分、イソシアネート成分にリグニンと浸透剤を均一分散させて成形し、吸水性と生分解性を有するポリウレタンフォームを得る方法が記載されているが、リグニンをポリウレタン分子鎖中に導入するため、この方法を繊維に適用した場合においても、得られたポリウレタン弾性糸の耐加水分解性、耐熱性が劣ったり、破断強度、応力等といった基本糸物性も低下するという欠点があった。

【0005】一方、ポリウレタン成形体に生分解性を付与するには、前述の吸湿性・吸水性を有する粉粒体をポリウレタン溶液に添加する方法において、吸湿性・吸水性を有する粉粒体が生分解性を兼ね備えるものを用いる方法がある。また、ポリマージオール成分の一部に生体由来のものを用い、生分解性を有するセグメントを分子鎖中に導入する方法として、例えば特開平6-128348号公報にはヒドロキシル基を含有する植物質微粉末及び/または短繊維を糖蜜と2価または3価のアルコールとの混合液中に添加分散させ、得られた分散液にポリイソシアネートを添加し反応させる方法が記載されている。しかしこのような方法をポリウレタン繊維に適用した場合には、上述の吸湿性を付与する場合と同様に破断強度、応力等といった基本糸物性が低下するという欠点があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上述の欠点を克服し、簡単な方法で、紡調を悪化させることなく紡糸することができ、得られるポリウレタン弾性糸の破断強度、応力等といった基本糸物性を損なうことなく、優れた吸湿性、生分解性を具備した改質ポリウレタン弾性糸の製造方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は上記欠点を克服するために鋭意検討を重ねた結果、アセチルセルロースがポリウレタン溶液と同じ溶媒に溶解することに着目し、アセチルセルロースを液状にてポリウレタン紡糸原

液に含有させ、これを紡糸した後にアルカリ処理して脱アセチル化を行うことにより、得られたポリウレタン弾性系がセルロースに由来する吸湿性、生分解性を発現することを見だし、本発明に至った。

【0008】即ち本発明は、下記(A)成分の溶液と(B)成分の溶液を混合して反応させるに際し、反応と同時に又は反応の後に、両反応溶液の溶媒と同じ溶媒に5〜40重量%の濃度で溶解させたアセチルセルロース溶液を添加し、均一に混合して紡糸原液とし、該紡糸原液を紡糸した後、得られたアセチルセルロース含有ポリウレタン弾性系をアルカリ処理する改質ポリウレタン弾性系の製造方法であり、アセチルセルロースの添加量が得られたポリウレタン弾性系の全体に対して3〜15重量%であり、ポリウレタン弾性系の紡糸法が乾式紡糸法である改質ポリウレタン弾性系の製造方法である。

(A) 数平均分子量1000〜2500のポリマージオールと、そのジオールに対して110〜210モル%の有機ジイソシアネートを反応して得られる末端にイソシアネート基を2個有するウレタンプレポリマー。

(B) イソシアネート基と反応しうる活性水素基を2個有する鎖伸長剤およびイソシアネート基と反応しうる活性水素基を1個有する末端停止剤。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明に用いられるポリマージオールとしては、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシテトラメチレングリコール、ポリオキシペンタメチレングリコール、ポリオキシヘキサメチレングリコール、ポリオキシプロピレントトラメチレングリコール等のポリエーテルジオールと、アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸等のジカルボン酸の1種または2種以上とから構成されるポリエステルジオール、ポリエーテルポリエステルジオール、ポリラクトンジオール、ポリカーボネートジオール、ポリエステルポリカーボネートジオール等から選ばれる1種または2種以上の数平均分子量1000〜2500のポリマージオールが80重量%以上含まれているものであれば、特に限定されるものではないが、本発明では紡糸後にアルカリ処理をすることが必要であるため、耐アルカリ性を考慮して選定することが好ましい。

【0010】なお、ポリマージオール中にエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール等の低分子ジオールが混在しているものであっても良いが、数平均分子量1000〜2500のポリマージオールがジオール成分全体の80重量%に満たないと、十分な鎖伸長ができなくなる為、好ましくない。

【0011】本発明に用いられる有機ジイソシアネートとしては、例えば4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3,3'-ジクロロ-4,4'-ジフェニル

メタンジイソシアネート、m-キシリレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等の1種又は2種以上の組み合わせが挙げられる。

【0012】本発明は、先ず上記ジオール成分と上記有機ジイソシアネート成分を、夫々が固化しない温度にて混合し、90℃以下にて30分〜2時間反応を行い、末端にイソシアネート基を2個有するウレタンプレポリマーを得る。このとき、ジオール成分に対する有機ジイソシアネート成分の量は110〜210モル%の範囲、好ましくは150〜190モル%の範囲とする。ジオール成分に対する有機ジイソシアネートの量が110モル%未満の場合、得られるポリウレタン弾性系の強度が十分でなく、紡調も悪化するため好ましくなく、また210モル%を越えると、重合体中に未反応の有機ジイソシアネートが多く残留するため、鎖伸長反応を行っても低分子鎖の発生が多くなり好ましくない。

【0013】次にこのようにして得られた末端にイソシアネート基を2個有するウレタンプレポリマーに、イソシアネート基と反応しうる活性水素基を2個以上有する鎖伸長剤、及びイソシアネート基と反応しうる活性水素基を1個有する末端停止剤を反応させて、ポリウレタン重合体溶液を得る。このときの反応方法は特に限定されるものではなく、バッチ式、紡糸ノズルに直結して連続的に供給する方法等が採用できる。またこのときの反応時間は特に限定されないが、例えばバッチ式の場合は、通常30分〜90分で良い。反応温度は、0〜70℃にて行うのが好ましく、反応温度が低すぎると反応に長時間を要し、効率が悪くなり、逆に高すぎると副反応が促進されるため好ましくない。

【0014】本発明に用いられるイソシアネート基と反応しうる活性水素基を2個有する鎖伸長剤としては、エチレンジアミン、1,2-プロピレンジアミン、1,3-プロピレンジアミン、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミン、4,4'-ジフェニルメタンジアミン、シクロヘキシレンジアミン、2,4-トリレンジアミン、2,6-トリレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヒドラジン、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール等の1種または2種以上の組み合わせが挙げられる。また、イソシアネート基と反応しうる活性水素基を1個有する末端停止剤としては、ジメチルアミン、メチルエチルアミン、ジエチルアミン、メチル-n-プロピルアミン、メチルイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ-n-ブチルアミン、ジ-n-ヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン等が挙げられる。

【0015】本発明では、上述のポリウレタン重合体溶液を得る反応と同時にまたはこの反応の後に、反応溶媒と同じ溶媒に5〜40重量%溶解させたアセチルセルロース溶液を、アセチルセルロースがアセチルセルロース含有ポリウレタン弾性系の全体に対して3〜15重量%

10

20

30

40

50

になるように添加し、均一に混合して紡糸原液とする。得られた紡糸原液中のポリウレタンとアセチルセルロースの合計の固形分濃度は、特に限定されるものではないが、紡糸可能な粘度の範囲から考慮すると、通常20～40重量%の範囲であればよい。

【0016】本発明に用いるアセチルセルロースは、例えば α -セルロース含有量が90～97%の木材パルプおよびリントパルプを、硫酸触媒法、メチレンクロライド法、酢酸法といった慣用の方法で処理して得られるものであれば特に限定されないが、酢化度30～62.5%、重合度200～400のジアセチルセルロース乃至トリアセチルセルロースであることが好ましく、溶媒への溶解性を考慮すれば、酢化度45～62、重合度200～350のアセチルセルロースを用いることがより好ましい。

【0017】本発明に用いられる反応溶媒は、上述したウレタンプレポリマー、鎖伸長剤、末端停止剤、アセチルセルロースを溶解することができ、通常用いられる条件にて実質的に上記物質および反応生成物に対し不活性な極性溶媒であれば特に限定されるものではなく、例えばN、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド等が挙げられる。

【0018】また、上述の紡糸原液中に必要な応じて耐光剤、紫外線吸収剤、ガス変色防止剤、染料、活性剤、艶消剤、油剤等を含有して用いても良い。

【0019】続いて上述の如く得られた紡糸原液を、ノズルより高温雰囲気中に吐出してアセチルセルロース含有ポリウレタン弾性糸を乾式紡糸法により紡糸するが、その紡糸条件は特に限定されるものではなく、通常の方法で行えばよい。また、湿式紡糸法にも適用できることはもちろんである。

【0020】次いで、上述のようにして得られたアセチルセルロース含有ポリウレタン弾性糸をアルカリ処理するが、該アルカリ処理に用いられるアルカリとしては、水酸化カリウム、水酸化マグネシウム等のアルカリ金属の水酸化物、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム等のアルカリ土類金属の水酸化物等が挙げられる。該アルカリ処理の方法はポリウレタン弾性糸中のアセチルセルロースが十分脱アセチル化する条件であれば特に限定されるものではなく、例えば、40～100℃の3～10%水酸化ナトリウム水溶液の浴中で20～60分処理する方法で良い。次に得られたポリウレタン弾性糸を十分に水洗し、乾燥して、本発明の改質ポリウレタン弾性糸を得る。

【0021】上述した本発明の方法により、ポリウレタン弾性糸中にセルロースが一樣に混在し、優れた吸湿性、生分解性を具備した改質ポリウレタン弾性糸を得ることができる。

【0022】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳細に説明する

が、本発明はこの範囲に限定されるものではない。なお、部はすべて重量部を示し、アセチルセルロースの重合度および酢化度、ポリウレタン弾性糸の糸切数、弾性回復率、吸湿率・放湿率、生分解性能、強伸度、モジュラスは以下の方法により求めた。

【0023】〈アセチルセルロースの重合度〉乾燥したアセチルセルロース2.00gを精秤し、溶解可能な溶媒1Lに溶解し、これをオストワルド粘度計に注入し、25℃で溶液が粘度計を通過する時間を測定した。溶媒単独でも同様の測定を行ない、粘度平均重合度として次式より求めた。

$$\text{重合度} = \left[\left\{ \ln(t/t_0) \right\} / c \right] / (6 \times 10^{-4})$$

但し、 t は溶液の通過時間(秒)、 t_0 は溶媒の通過時間(秒)、 c は溶液のアセチルセルロース濃度(g/L)を示す。

【0024】〈アセチルセルロースの酢化度〉

ASTM: D-817-91「セルロースアセテート等の試験方法」のアセチル化度の測定法に準じて行なった。即ち、乾燥したアセチルセルロース1.9gを精秤し、アセトンとジメチルスルホキシドとの混合溶媒(容量比4:1)150mlに溶解した後、1規定水酸化ナトリウム水溶液30mlに添加し、25℃で2時間ケン化した。これにフェノールフタレインを指示薬として添加し、1規定塩酸で過剰の水酸化ナトリウムを滴定した。酢化度はセルロース単位重量当りの結合酢酸の重量百分率として次式より求めた。

$$\text{酢化度}(\%) = \{ 6.5 \times (B - A) \times F \} / W$$

但し、 A はアセチルセルロース試料での1規定塩酸滴定量(ml)、 B は空試験での1規定塩酸滴定量(ml)、 F は1規定塩酸の濃度ファクター、 W はアセチルセルロース試料の重量を示す。

【0025】〈糸切数〉紡糸した際の糸切数を計数し、1錠が24時間で切れる回数として算出した。

【0026】〈弾性回復率〉日本化学繊維協会発行の「ポリウレタンフィラメント糸試験方法」(昭和53年10月)に準じて、300%伸長時における瞬間伸長回復率を求めた。

【0027】〈吸湿率・放湿率〉予め105℃にて60分間乾燥しシリカゲルの入ったデシケータ中で30分間冷却した後、重量を測定しておいた秤量瓶に試料を約1gずつ入れ、蓋を開いた状態で105℃にて60分乾燥し、シリカゲル入りデシケータ中にて30分間放置して冷却し、重量(W_0)を測定した。次いで湿度60%のデシケータ中に一晩放置した後、35℃、90%に調湿した恒温恒湿器内に秤量瓶の蓋を開けて入れ、60分後に秤量瓶を取り出し、重量(W_1)を測定した。更に25℃、53%に調湿した恒温恒湿器内に蓋を開けて秤量瓶を入れ、60分後に秤量瓶を取り出し、重量(W_2)を測定した。これらの結果から、吸湿率・放湿率は次式

により求めた。

$$\text{吸湿率}(\%) = (W_1 - W_0) \div W_0 \times 100$$

$$\text{放湿率}(\%) = (W_1 - W_2) \div W_2 \times 100$$

【0028】〈生分解性能〉ポリウレタン弾性糸を糸巻き器にて300回転巻き、三重に束ねて両端をタコ糸で結び、これを試料として地面より8cm下の土壌内に埋設し、2ヶ月後に引張り強さ T_1 (g/d)を測定して、次式により強度保持率を算出した。強度保持率が低いほど生分解性能が高いと判定する。

$$\text{強度保持率}(\%) = T_1 / T_0 \times 100$$

但し、 T_0 は土壌内に埋設する前の引張り強さ(g/d)

【0029】〈強伸度〉日本化学繊維協会発行の「ポリウレタンフィラメント糸試験方法」(昭和53年10月)に準じて、破断時の引張り強さ(g/d)及びそのときの伸度(%)を測定した。

【0030】〈モジュラス〉日本化学繊維協会発行の「ポリウレタンフィラメント糸試験方法」(昭和53年10月)に準じて、300%伸長時における繊維の引張抵抗度(g/d)を測定した。

【0031】〔実施例1〕数平均分子量1818のポリオキシテトラメチレングリコール2869部、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート631部を45℃にて混合した後、75℃にて80分間反応させて、ウレタンプレポリマー3500部を得た。このときのイソシアネート基含有量はウレタンプレポリマー100g中2.290gであった。

【0032】これとは別に、鎖伸長剤としてエチレンジアミン56.4部と末端停止剤としてジエチルアミン2.1部を、0℃に冷やしたN,N-ジメチルアセトアミド136.4部に加えて良く攪拌し、鎖伸長剤と末端停止剤の混合溶液を得た。

*【0033】次に、先に得たウレタンポリマー3400部を、0℃に冷やしたN,N-ジメチルアセトアミド7933部に加え、良く攪拌した後、ウレタンプレポリマーのイソシアネート基に対して、鎖伸長剤と末端停止剤の活性水素基が等モルとなるように鎖伸長剤と末端停止剤の混合溶液を添加し反応させてポリウレタン重合体溶液とし、得られたポリウレタン重合体溶液を7等分した。これとは別に、重合度270、酢化度54.3%のアセチルセルロースをN,N-ジメチルアセトアミドに溶解させて、濃度30%のアセチルセルロース溶液を得た。

【0034】次いで、先に得たポリウレタン重合体溶液にアセチルセルロース溶液を添加するが、添加したアセチルセルロースが全固形分に対して1, 3, 5, 10, 15, 20%の添加率となるように添加混合して、全固形分濃度が30%である6種類の紡糸原液を得た。得られた各紡糸原液を直径0.2mmのオリフィスを3個有する紡糸ノズルを用いて乾式紡糸し、500m/分の速度で、25%伸長して巻取り、繊度40デニールのアセチルセルロース含有ポリウレタン弾性糸の6種類を得た。

【0035】続いて、各アセチルセルロース含有ポリウレタン弾性糸を5%水酸化ナトリウム水溶液に80℃にて30分浸漬処理した後、十分水洗し、乾燥して、試料No. 1~No. 6の改質ポリウレタン弾性糸を得た。また、アセチルセルロース溶液を添加しない以外は全く同様にして、比較試料No. 1のポリウレタン弾性糸を得た。得られた各試料の糸切数、繊度、強度、伸度、モジュラス、弾性回復率、吸湿率、放湿率、強度保持率を測定し、結果を表1に示した。

【0036】

【表1】

	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6	比較 No. 1
添加率(%)	1	3	5	10	15	20	0
糸切数(回)	0	0	0	0	1	12	0
繊度(d)	41.0	40.3	40.5	39.6	39.9	38.2	40.8
強度(g/d)	1.230	1.201	1.239	1.082	0.989	0.675	1.168
伸度(%)	662	658	671	531	548	530	650
モジュラス(g/d)	0.228	0.273	0.221	0.328	0.201	0.178	0.208
弾性率(%)	91.8	92.6	91.7	86.0	82.3	78.1	92.3
吸湿率(%)	1.7	2.7	3.5	3.9	4.5	4.4	1.5
放湿率(%)	1.7	2.6	3.8	4.0	4.4	4.4	1.6
強度保持率(%)	98.0	93.0	90.4	87.0	83.5	78.3	99.2

【0037】表1から明らかな如く、比較試料No. 1 ※放湿率が低く、生分解性能も認められない。また、試料はアセチルセルロースを添加していないため、吸湿率、※50 No. 1はアセチルセルロースの添加率が低いと吸湿

率、放湿率、生分解性能に十分な効果が認められず、試料N○. 6はアセチルセルロースの添加率が高すぎるために糸切数が多く、基本糸物性である強度、伸度、モジュラス、弾性回復率の低下も顕著である。これに対して、アセチルセルロースの添加率が3～15重量%である本発明の試料N○. 2～N○. 5は、優れた吸湿率、放湿率、生分解性能が得られ、且つ、基本糸物性である強度、伸度、モジュラス、弾性回復率の低下も認められない。更には、糸切数の結果から紡糸時の紡調も良好であることが明らかである。

【0038】〔実施例2〕数平均分子量1512のポリオキシテトラメチレングリコール2673部、1,4-ブタンジオール22部、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート805部を45℃にて混合した後、85℃にて60分間反応させて、ウレタンプレポリマー3500部を得た。このときのイソシアネート基含有量はウレタンプレポリマー100g中2.823gであった。

【0039】これとは別に鎖伸長剤としてエチレンジアミン46.4部、1,2-プロピレンジアミン28.6部と末端停止剤としてジエチルアミン2.5部を、0℃に冷やしたN, N-ジメチルアセトアミド180.8部に加えて良く攪拌し、鎖伸長剤と末端停止剤の混合液を得た。更に、これとは別に、重合度310、酢化度55.6%のアセチルセルロースをN, N-ジメチルアセトアミドに溶解させて、濃度30%のアセチルセルロース溶液を得た。

【0040】次に、先に得たウレタンポリマーを7つの*

*ステンレス容器に340部ずつ採り、夫々に0℃に冷やしたN, N-ジメチルアセトアミド793部を加え、良く攪拌した後に、7つの各ウレタンプレポリマーにウレタンプレポリマーのイソシアネート基に対して鎖伸長剤と末端停止剤の活性水素基が等モルとなるように鎖伸長剤と末端停止剤の混合溶液を添加し、更にアセチルセルロース溶液を、添加したアセチルセルロースが全固形分に対して、1, 3, 5, 10, 15, 20%の添加率となるように添加混合して反応させて、全固形分濃度が30%である6種類の紡糸原液を得た。

【0041】各紡糸原液を、直径0.2mmのオリフィスを3個有する紡糸ノズルを用いて乾式紡糸し、600m/分の速度で、20%伸長して捲取り、織度40デニールのアセチルセルロース含有ポリウレタン弾性糸の6種類を得た。続いて、得られた6種類のアセチルセルロース含有ポリウレタン弾性糸を5%水酸化ナトリウム溶液に80℃にて30分浸漬処理した後、十分水洗し、乾燥して、試料N○. 7～N○. 12の改質ポリウレタン弾性糸を得た。

【0042】また、アセチルセルロース溶液を添加しない以外は全く同様にして、比較試料N○. 2のポリウレタン弾性糸を得た。各試料の糸切数、織度、強度、伸度、モジュラス、弾性回復率、吸湿率、放湿率、強度保持率を測定し、結果を表2に示した。

【0043】

【表2】

	No. 7	No. 8	No. 9	No. 10	No. 11	No. 12	比較 No. 2
添加率 (%)	1	3	5	10	15	20	0
糸切数 (回)	0	0	0	0	1	7	0
織度 (d)	42.0	42.5	42.1	41.8	41.5	41.8	42.5
強度 (g/d)	1.489	1.450	1.338	1.374	1.209	1.012	1.457
伸度 (%)	482	468	426	439	401	398	467
モジュラス (g/d)	0.573	0.549	0.567	0.510	0.450	0.278	0.533
弾性率 (%)	95.1	95.0	94.7	90.7	88.2	79.1	94.4
吸湿率 (%)	1.7	2.8	3.8	4.2	4.4	4.5	1.3
放湿率 (%)	1.7	2.8	3.7	4.0	4.2	4.4	1.2
強度保持率 (%)	98.3	92.9	91.0	86.7	85.1	76.8	99.4

【0044】表2から明らかな如く、比較試料N○. 2はアセチルセルロースを添加していないため、吸湿率、放湿率が低く、生分解性も認められない。また、試料N○. 7はアセチルセルロースの添加率が低いため、吸湿率、放湿率、生分解性能について十分な結果が得られず、試料N○. 12はアセチルセルロースの添加率が高すぎるため、糸切数が多く、基本糸物性の低下も顕著で※50

※ある。これに対して、アセチルセルロースの添加率が3～15重量%である本発明の試料N○. 8～N○. 11は、基本糸物性である強度、伸度、モジュラス、弾性回復率を損うことなく、優れた吸湿率、放湿率、生分解性を示し、更に、糸切数の結果から紡糸時の紡調が良好であることが明らかである。

【0045】

【発明の効果】以上のように本発明は、吸湿性と生分解性を有するセルロースをアセチルセルロースとして、通常のポリウレタン弾性糸の乾式紡糸法に使用される溶媒に溶解し、液状にして紡糸原液に含有させるため、添加率を高めても紡調を悪化させにくく、さらに得られたアセチルセルロース含有ポリウレタン弾性糸をアルカリ処

理し、アセチルセルロースを脱アセチル化してセルロースに再生させることにより、ポリウレタン弾性糸内にセルロースが一様に混在し、破断強伸度、応力等の基本糸物性を損うことなく、優れた吸湿性と生分解性を具備した改質ポリウレタン弾性糸を得ることができる。

PAT-NO: JP02000303259A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2000303259 A
TITLE: PRODUCTION OF MODIFIED
POLYURETHANE ELASTIC FIBER
PUBN-DATE: October 31, 2000

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
MIYAZAWA, FUMIO	N/A
ITOYAMA, MITSUNORI	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
FUJI SPINNING CO LTD	N/A

APPL-NO: JP11104936
APPL-DATE: April 13, 1999

INT-CL (IPC): D01F006/94 , D01F011/04

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a production process for modified polyurethane elastic yarn that has excellent moisture-absorbing properties and biodegradability without exerting adverse effect on the yarn basic physical properties, for example, strength and elongation at break, stress and the like.

SOLUTION: When a urethane prepolymer solution is mixed with the solutions of a chain extender and a chain terminator to effect the reaction between them, a solution of acetyl cellulose in a solvent same as the those used in both reactions is added to the reaction mixture at the same time as or after the reactions to prepare the spinning dope. Then, the spinning dope is spun into fibers and the resultant acetylcellulose-containing polyurethane elastic yarn is treated with alkali to produce the objective polyurethane elastic yarn.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-303259

(43)Date of publication of application : 31.10.2000

(51)Int.Cl.

D01F 6/94

D01F 11/04

(21)Application number : 11-104936

(71)Applicant : FUJI SPINNING CO LTD

(22)Date of filing : 13.04.1999

(72)Inventor : MIYAZAWA FUMIO

ITOYAMA MITSUNORI

(54) PRODUCTION OF MODIFIED POLYURETHANE ELASTIC FIBER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a production process for modified polyurethane elastic yarn that has excellent moisture-absorbing properties and biodegradability without exerting adverse effect on the yarn basic physical properties, for example, strength and elongation at break, stress and the like.

SOLUTION: When a urethane prepolymer solution is mixed with the solutions of a chain extender and a chain terminator to effect the reaction between them, a solution of acetyl cellulose in a solvent same as the those used in both reactions is added to the reaction mixture at the same time as or after the reactions to prepare the spinning dope. Then, the spinning dope is spun into fibers and the resultant acetylcellulose-containing polyurethane elastic yarn is treated with alkali to produce the objective polyurethane elastic yarn.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the manufacturing method of refining polyurethane elastic yarn excellent in hygroscopicity and biodegradability.

[0002]

[Description of the Prior Art]In order to give hygroscopicity and absorptivity conventionally to a polyurethane Plastic solid, The succinate compound which the method of adding the particulate matter which has hygroscopicity and absorptivity in a polyurethane solution is known, for example, has surface activity ability in a urethane prepolymer at JP,63-215768,A, A vinyl acetate acrylic ester copolymer saponification thing and polyacrylic acid, The method of mixing water-absorbing resins, such as a starch acrylic acid copolymer, is indicated, and, on the other hand, polyester, polyalkylene ether, or aliphatic polyester to JP,8-113827,A Or both, The method of carrying out melt spinning of the mixed composition containing the fine grain-like silica gel which has a humidity buffer effect is indicated.

[0003]However, if the addition of the particulate matter to add is not increased in these methods, When it was hard to reveal hygroscopicity and absorptivity and this art was used for manufacture of polyurethane elastic yarn, there was a fault that basic thread physical properties, such as fracture strong ductility of the polyurethane elastic yarn obtained by nozzle plugging's occurring easily, following on increasing an addition further, and a ** tone getting worse and stress, also fell.

[0004]A polyethylene glycol is used for a part of polymer diol component as an option, Use the high thing of hydrophilic nature for the ingredient which constitutes polyurethane, and how to introduce the segment which has hygroscopicity into a polyurethane molecule chain is also known, Make the polyethylene glycol, the organic dicarboxylic acid or the organic dicarboxylic acid, epsilon-caprolactone, and/or short chain polyol of the average molecular weights 200-600

react them to JP,62-290714,A, and For example, 17 to 70% of polyoxyethylene content, The method of making the polyether ester polyol of the average molecular weights 500-3000, nothing, and this react to organic polyisocyanate, and making them the polyurethane polymers of 15 to 62 % of the weight of polyethylene-glycol content under existence of a chain extension agent, is indicated. However, in this method, in order to introduce into a chain the segment which has hygroscopicity, when this art was applied to textiles, there was a fault that the hydrolysis resistance of the obtained polyurethane elastic yarn and heat resistance were inferior, or basic thread physical properties, such as fracture strong ductility and stress, also fell. Although a polyol ingredient and an isocyanate component are made to carry out uniform dispersion of lignin and the penetrating agent to JP,10-251371,A, it fabricates and the method of obtaining the polyurethane foam which has absorptivity and biodegradability is indicated, In order to introduce lignin into a polyurethane molecule chain, when this method was applied to textiles, there was a fault that the hydrolysis resistance of the obtained polyurethane elastic yarn and heat resistance were inferior, or basic thread physical properties, such as fracture strong ductility and stress, also fell.

[0005]On the other hand, in order to give biodegradability to a polyurethane Plastic solid, there is a method of using what the particulate matter which has hygroscopicity and absorptivity combines with biodegradability in the method of adding the particulate matter which has the above-mentioned hygroscopicity and absorptivity in a polyurethane solution. As a method of introducing into a chain the segment which has biodegradability using the thing of living body origin in a part of polymer diol component, For example, JP,6-128348,A is made to carry out addition distribution of the vegetable matter impalpable powder and/or the staple fiber containing hydroxyl into mixed liquor with molasses, divalent, or trivalent alcohol, and the method of making polyisocyanate add and react to the obtained dispersion liquid is indicated to it. However, when such a method was applied to a polyurethane fiber, there was a fault that basic thread physical properties, such as fracture strong ductility and stress, as well as the case where above-mentioned hygroscopicity is given fell.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]An above-mentioned fault is conquered, this invention is an easy method, and it can carry out spinning, without worsening a ** tone, It aims at providing the manufacturing method of refining polyurethane elastic yarn possessing the outstanding hygroscopicity and biodegradability, without spoiling basic thread physical properties, such as fracture strong ductility of the polyurethane elastic yarn obtained, and stress.

[0007]

[Means for Solving the Problem]In order that this invention person may conquer the above-mentioned fault, as a result of repeating examination wholeheartedly, it notes that an acetyl

cellulose dissolves in the same solvent as a polyurethane solution, After making a polyurethane spinning undiluted solution contain an acetyl cellulose in the shape of liquid and carrying out spinning of this, by carrying out alkali treatment and performing deacetylation, obtained polyurethane elastic yarn found out revealing hygroscopicity originating in cellulose, and biodegradability, and resulted in this invention.

[0008]Namely, this invention is faced mixing a solution of the following (A) ingredient, and a solution of the (B) ingredient, and making it react, An acetyl-cellulose solution in which the solvent same after a reaction simultaneous with a reaction or as a solvent of both reaction solutions was dissolved by 5 to 40% of the weight of concentration is added, After mixing uniformly, considering it as a spinning undiluted solution and carrying out spinning of this spinning undiluted solution, it is a manufacturing method of refining polyurethane elastic yarn which carries out alkali treatment of the obtained acetyl-cellulose content polyurethane elastic yarn, It is 3 to 15 % of the weight to the whole polyurethane elastic yarn in which an addition of an acetyl cellulose was obtained, and a spinning method of polyurethane elastic yarn is a manufacturing method of refining polyurethane elastic yarn which is the spinning [dryly] method.

(A) A urethane prepolymer which has two isocyanate groups at the end produced by reacting 110-210-mol% of organic diisocyanate to polymer diol and diol of the number average molecular weights 1000-2500.

(B) A terminal stopper which has one active hydrogen group which can react to a chain extension agent and an isocyanate group which have two active hydrogen groups which can react to an isocyanate group.

[0009]

[Embodiment of the Invention]As polymer diol used for this invention, Polyetherdiol, such as polyoxy ethylene glycol, polyoxypropylene glycol, polyoxy tetramethylene glycol, polyoxypentamethylene glycol, polyoxy hexamethylene glycol, and polyoxypropylene tetramethylene glycol, Adipic acid, sebacic acid, One sort of dicarboxylic acid, such as maleic acid. Or the polyesterdiol which comprises two or more sorts, If the polymer diol of one sort or two sorts or more of number average molecular weights 1000-2500 chosen from polyether polyesterdiol, polylactonediol, polycarbonatediol, polyester polycarbonate diol, etc. is contained 80% of the weight or more, Although not limited in particular, since it is required in this invention to carry out alkali treatment after spinning, selecting in consideration of alkali resistance is preferred.

[0010]In polymer diol, ethylene glycol, 1,2-propylene glycol, Although low molecule diol, such as 1,3-propylene glycol, 1,4-butanediol, and 2,3-butanediol, is intermingled, If polymer diol of the number average molecular weights 1000-2500 is less than 80% of the weight of the whole diol component, since sufficient chain extension becomes impossible, it is not desirable.

[0011]As organic diisocyanate used for this invention, For example, 4,4'-diphenylmethane diisocyanate, the 3,3'-dichloro- 4, 4'-diphenylmethane diisocyanate, One sort or two sorts or more of combination, such as m-xylylene diisocyanate, 2, 4-tolylene diisocyanate, 2, 6-tolylene diisocyanate, and hexamethylene di-isocyanate, are mentioned.

[0012]This invention mixes the above-mentioned diol component and the above-mentioned organic diisocyanate component first at the temperature which each does not solidify, performs a reaction below 90 °C for 30 minutes - 2 hours, and obtains the urethane prepolymer which has two isocyanate groups at the end. the quantity of an organic diisocyanate component [as opposed to a diol component at this time] -- 110-210-mol% of the range -- it is preferably considered as 150-190-mol% of the range. If the intensity of the polyurethane elastic yarn obtained is not enough, and it is not desirable since a low tone also gets worse and 210-mol % is exceeded when the quantity of organic diisocyanate to a diol component is less than [110 mol %], In order that a lot of unreacted organic diisocyanate may remain in a polymer, even if it performs a chain elongation reaction, generating of a low molecule chain increases and it is not desirable.

[0013]To next, the urethane prepolymer which has two isocyanate groups at the end produced by doing in this way. The chain extension agent which has two or more active hydrogen groups which can react to an isocyanate group, and the terminal stopper which has one active hydrogen group which can react to an isocyanate group are made to react, and a polyurethane-polymers solution is obtained. The reaction method in particular at this time is not limited, and can adopt the method of linking with a batch type and a spinning nozzle directly, and supplying continuously, etc. Although the reaction time in particular at this time is not limited, when it is a batch type, for example, 30 minutes - 90 minutes may usually be sufficient. As for reaction temperature, it is preferred to carry out at 0-70 °C, and since a side reaction will be promoted if a reaction will take a long time if reaction temperature is too low, efficiency worsens and it is too high conversely, it is not preferred.

[0014]As a chain extension agent which has two active hydrogen groups which can react to the isocyanate group used for this invention, Ethylenediamine, 1,2-propylenediamine, 1,3-propylenediamine, m-xylylene diamine, p-xylylene diamine, 4,4'-diphenylmethanediamine, One sort or two sorts or more of combination, such as cyclohexylenediamine, 2,4-tolylenediamine, 2,6-tolylenediamine, hexamethylenediamine, hydrazine, ethylene glycol, and 1,4-butanediol, are mentioned. As a terminal stopper which has one active hydrogen group which can react to an isocyanate group, Dimethylamine, methylethyl amine, diethylamine, methyl-n-propylamine, methylisopropylamine, diisopropylamine, di-n-butylamine, di-n-hexylamine, dicyclohexylamine, etc. are mentioned.

[0015]In this invention, simultaneously with the reaction which obtains an above-mentioned polyurethane-polymers solution or after this reaction, It adds so that an acetyl cellulose may be

3 to 15% of the weight to the whole acetyl-cellulose content polyurethane elastic yarn, and it mixes uniformly, and let the acetyl-cellulose solution in which the same solvent as a reactional solvent was dissolved five to 40% of the weight be a spinning undiluted solution. Although not limited, when especially the solids concentration of polyurethane in the obtained spinning undiluted solution and the sum total of an acetyl cellulose is taken into consideration from the range of the viscosity in which spinning is possible, it should just usually be 20 to 40% of the weight of a range.

[0016]The acetyl cellulose used for this invention wood pulp and linter pulp whose alpha cellulose content is 90 to 97%, for example, Especially if processed and obtained by the method of common use, such as a sulfuric acid catalyst method, the methylene chloride method, and an acetic acid method, will not be limited, but. It is preferred that it is the diacetyl cellulose thru/or triacetyl cellulose of 30 to 62.5% of an acetylation degree and the degrees of polymerization 200-400, and if the solubility to a solvent is taken into consideration, it is more preferred to use the acetyl cellulose of the acetylation degrees 45-62 and the degrees of polymerization 200-350.

[0017]The urethane prepolymer, chain extension agent which mentioned above the reactional solvent used for this invention, It is not what will be limited to the above-mentioned substance and a resultant substantially [conditions / which can dissolve a terminal stopper and an acetyl cellulose and are usually used] especially if it is a **** solvent which is inertness, For example, N,N-dimethylformamide, N,N-dimethylacetamide, dimethyl sulfoxide, etc. are mentioned.

[0018]An illuminant-proof, an ultraviolet ray absorbent, a gas antitarnish agent, a color, an active agent, a flatting agent, oils, etc. may be contained and used if needed into an above-mentioned spinning undiluted solution.

[0019]Then, the spinning condition in particular is not limited and what is necessary is just to perform it by the usual method, although the spinning undiluted solution obtained like **** is breathed out in a high temperature atmosphere from a nozzle and spinning of the acetyl-cellulose content polyurethane elastic yarn is carried out by the spinning [dryly] method. Of course, it is applicable also to a wet spinning method.

[0020]Subsequently, although alkali treatment of the acetyl-cellulose content polyurethane elastic yarn produced by making it above is carried out, As alkali used for this alkali treatment, hydroxide of alkaline-earth metals, such as hydroxide of alkaline metals, such as a potassium hydrate and magnesium hydroxide, calcium hydroxide, and magnesium hydroxide, etc. are mentioned. The method of this alkali treatment may not be limited especially as long as the acetyl celluloses in polyurethane elastic yarn are the conditions deacetylated enough, and the method of processing for 20 to 60 minutes in the 40-100 ** bath of 3 to 10% sodium hydroxide solution may be sufficient as it, for example. Next, the obtained polyurethane elastic yarn is fully rinsed, it dries and refining polyurethane elastic yarn of this invention is obtained.

[0021]The refining polyurethane elastic yarn which possesses the hygroscopicity where cellulose was intermingled uniformly, and which was excellent in polyurethane elastic yarn, and biodegradability by the method of this invention mentioned above can be obtained.

[0022]

[Example]Hereafter, although an example explains this invention in detail, this invention is not limited to this range. All parts showed the weight section and asked for the degree of polymerization of an acetyl cellulose and an acetylation degree, the number of thread cutters of polyurethane elastic yarn, the rate of elastic recovery, moisture absorption and a moisture desorption rate, biodegradation performance, strong ductility, and a modulus by the following methods.

[0023]<Degree of polymerization of an acetyl cellulose> 2.00 g of dry acetyl celluloses were weighed precisely, it dissolved in the solvent 1L which can dissolve, this was poured into the Ostwald viscometer, and time for a solution to pass a viscosity meter at 25 ** was measured. A solvent independent performed same measurement and it asked for it from the following formula as a viscosity average degree of polymerization.

$$\text{Degree-of-polymerization} = [\{1n(t/t_0)\} / c] / (6 \times 10^{-4})$$

However, t shows the pass time (second) of a solution and, as for t_0 , the pass time (second) of a solvent and c show the acetyl-cellulose concentration (g/L) of a solution.

[0024]<Acetylation degree of an acetyl cellulose> It carried out according to the measuring method of the degree of acetylation of ASTM:D-817-91 "test methods, such as cellulose acetate." Namely, after weighing 1.9 g of dry acetyl celluloses precisely and dissolving in 150 ml of mixed solvents (capacity factor 4:1) of acetone and dimethyl sulfoxide, it added in 30 ml of 1-N sodium hydroxide solution, and saponified at 25 ** for 2 hours. Phenolphthalein was added as an indicator to this and superfluous sodium hydroxide was titrated with 1-N chloride. It asked for the acetylation degree from the following formula as weight percent of joint acetic acid per cellulose unit weight.

Acetylation degree (%) = $\{6.5 \times (B - A) \times F\}$ The 1-N chloride titration value (ml) in an acetyl-cellulose sample and B show the 1-N chloride titration value (ml) in a blank test, F shows the concentration factor of 1-N chloride, and, as for $1/W$, however A, W shows the weight of an acetyl-cellulose sample.

[0025]The <number of thread cutters> The number of thread cutters at the time of carrying out spinning was calculated, and one weight computed as the number of times which goes out in 24 hours.

[0026]<Rate of elastic recovery> According to the "polyurethane filament yarn test method" (October, Showa 53) of the Japan Chemical Fibres Association issue, the extension recovery factor was searched for at the moment of the ability to set at the time of 300%

extension.

[0027]<Moisture absorption and moisture desorption rate> After cooling for 30 minutes in the desiccator into which it dried for 60 minutes at 105 °C beforehand, and silica gel went, It put about 1g of samples at a time into the weighing bottle which measured weight, where a lid is opened, it dried at 105 °C for 60 minutes, and in the desiccator containing silica gel, it was neglected for 30 minutes, and cooled, and weight (W_0) was measured. Subsequently, the lid of the weighing bottle was opened and put in in the thermo hygostat whose humidity was controlled to 35 °C and 90% after neglecting it in the desiccator of 60% of humidity overnight, the weighing bottle was taken out 60 minutes afterward, and weight (W_1) was measured. The lid was opened into 25 more °C and the thermo hygostat whose humidity was controlled to 53%, the weighing bottle was put in, the weighing bottle was taken out 60 minutes afterward, and weight (W_2) was measured. From these results, it asked for moisture absorption and a moisture desorption rate with the following formula.

Moisture absorption (%) = $(W_1 - W_0) / W_0 \times 100$ moisture desorption rate (%) = $(W_1 - W_2) / W_2 \times 100$

[0028]<biodegradation performance> -- bundling polyurethane elastic yarn to 300 rotation volumes and Mie with a spool machine -- both ends -- an octopus -- it connected with thread, and by making this into a sample, from the ground surface, it laid underground in the soil under 8 cm, tensile-strength T_1 (g/d) was measured two months afterward, and strength retention was computed with the following formula. It judges with biodegradation performance being high, so that strength retention is low.

Strength retention (%) = $T_1 / T_0 \times 100$, however tensile strength (g/d) before laying T_0 underground in soil

[0029]<Strong ductility> According to the "polyurethane filament yarn test method" (October, Showa 53) of the Japan Chemical Fibres Association issue, the tensile strength (g/d) at the time of a fracture and the ductility at that time (%) were measured.

[0030]<Modulus> It applied to the "polyurethane filament yarn test method" (October, Showa 53) of the Japan Chemical Fibres Association issue correspondingly, and the **** resistivity (g/d) of the textiles at the time of 300% extension was measured.

[0031][Example 1] After mixing 2869 copies of polyoxy tetramethylene glycols of the number average molecular weight 1818, 4, and 631 copies of 4'-diphenylmethane diisocyanate at 45 °C, it was made to react for 80 minutes at 75 °C, and 3500 copies of urethane prepolymers were obtained. The isocyanate group content at this time was 2.290g among the urethane prepolymer 100g.

[0032]Apart from this, 2.1 copies of diethylamines could be added to 136.4 copies of N,N-dimethylacetamide cooled at 0 °C as 56.4 copies of ethylenediamine, and a terminal stopper as

a chain extension agent, it stirred, and the mixed solution of a chain extension agent and a terminal stopper was obtained.

[0033]Next, after stirring well 3400 copies of urethane polymer obtained previously in addition to 7933 copies of N,N-dimethylacetamide cooled at 0 **, the isocyanate group of a urethane prepolymer is received, The polyurethane-polymers solution obtained by adding, making the mixed solution of a chain extension agent and a terminal stopper react, and considering it as a polyurethane-polymers solution so that the active hydrogen group of a chain extension agent and a terminal stopper may serve as equimolar was equally divided into seven. Apart from this, the acetyl cellulose of the degree of polymerization 270 and 54.3% of the acetylation degree was dissolved in N,N-dimethylacetamide, and the acetyl-cellulose solution of 30% of concentration was obtained.

[0034]Subsequently, although the acetyl-cellulose solution was added in the polyurethane-polymers solution obtained previously, addition mixing was carried out so that the added acetyl cellulose might serve as 1, 3, 5, 10, and an appending rate of 15 or 20% to total solids, and total-solids concentration obtained six kinds of spinning undiluted solutions which are 30%. An orifice 0.2 mm in diameter was spun dryly using the spinning nozzle which it has three pieces, it elongated 25% the speed for 500-m/, each obtained spinning undiluted solution was rolled round, and six kinds of acetyl-cellulose content polyurethane elastic yarn with a fineness of 40 deniers were acquired.

[0035]Then, after carrying out dipping treatment of each acetyl-cellulose content polyurethane elastic yarn to sodium hydroxide solution at 80 ** 5% for 30 minutes, it rinsed enough, and it dried and refining polyurethane elastic yarn of sample No.1 - No.6 was obtained. Polyurethane elastic yarn of comparison sample No.1 was completely obtained in a similar manner except not adding an acetyl-cellulose solution. The number of thread cutters of each obtained sample, fineness, intensity, ductility, a modulus, the rate of elastic recovery, moisture absorption, a moisture desorption rate, and strength retention were measured, and the result was shown in Table 1.

[0036]

[Table 1]

	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6	比較 No. 1
添加率 (%)	1	3	5	10	15	20	0
糸切数 (回)	0	0	0	0	1	12	0
繊維度 (d)	41.0	40.3	40.5	39.5	39.9	38.2	40.8
強度 (g/d)	1.230	1.201	1.239	1.022	0.989	0.975	1.168
伸度 (%)	662	658	671	631	648	630	650
モジュラス (g/d)	0.228	0.273	0.221	0.328	0.261	0.178	0.208
耐熱率 (%)	91.8	92.6	91.7	86.0	82.3	78.1	92.3
吸湿率 (%)	1.7	2.7	3.5	3.9	4.5	4.4	1.5
放湿率 (%)	1.7	2.5	3.3	4.0	4.4	4.4	1.6
耐熱率 (%)	98.0	93.9	90.4	87.0	83.5	78.9	99.2

[0037] Since comparison sample No.1 has not added the acetyl cellulose so that clearly from Table 1, moisture absorption and a moisture desorption rate are low, and biodegradation performance is not accepted, either. Since sample No.1 has the low appending rate of an acetyl cellulose, sufficient effect for moisture absorption, a moisture desorption rate, and biodegradation performance is not accepted, but since the appending rate of an acetyl cellulose is too high, there are many thread cutters, and decline in the intensity, the ductility, the modulus, and the rate of elastic recovery which are basic thread physical properties of sample No.6 is also remarkable. On the other hand, the moisture absorption, the moisture desorption rate, and biodegradation performance which were excellent in sample No.2 of this invention whose appending rate of an acetyl cellulose is 3 to 15 % of the weight - No.5 are obtained, and decline in the intensity, the ductility, the modulus, and the rate of elastic recovery which are basic thread physical properties is not accepted, either. The good thing of the ** tone at the time of spinning is clear from the result of the number of thread cutters.

[0038][Example 2] After mixing 2673 copies of polyoxy tetramethylene glycols of the number average molecular weight 1512, 22 copies of 1,4-butanediol, 4, and 805 copies of 4'-diphenylmethane diisocyanate at 45 **, it was made to react for 60 minutes at 85 **, and 3500 copies of urethane prepolymers were obtained. The isocyanate group content at this time was 2.823g among the urethane prepolymer 100g.

[0039] Apart from this, 2.5 copies of diethylamines could be added to 180.8 copies of N,N-dimethylacetamide cooled at 0 ** as a chain extension agent as 46.4 copies of ethylenediamine, 28.6 copies of 1,2-propylenediamines, and a terminal stopper, it stirred, and the mixed liquor of a chain extension agent and a terminal stopper was obtained. Apart from this, the acetyl cellulose of the degree of polymerization 310 and 55.6% of the acetylation degree was dissolved in N,N-dimethylacetamide, and the acetyl-cellulose solution of 30% of

concentration was obtained.

[0040]Next, it takes at a time 340 copies of urethane polymer obtained previously in seven stainless steel containers, 793 copies of N,N-dimethylacetamide cooled at 0 ** is added to each, After stirring well, the mixed solution of a chain extension agent and a terminal stopper is added so that the active hydrogen group of a chain extension agent and a terminal stopper may become each seven urethane prepolymers with equimolar to the isocyanate group of a urethane prepolymer, Carry out addition mixing, the acetyl-cellulose solution was made to react so that the added acetyl cellulose may serve as 1, 3, 5, 10, and an appending rate of 15 or 20% to total solids, and total-solids concentration obtained six kinds of spinning undiluted solutions which are 30%.

[0041]An orifice 0.2 mm in diameter was spun dryly using the spinning nozzle which it has three pieces, it elongated 20% the speed for 600-m/, each spinning undiluted solution was scraped off, and six kinds of acetyl-cellulose content polyurethane elastic yarn with a fineness of 40 deniers were acquired. Then, after carrying out dipping treatment of six kinds of obtained acetyl-cellulose content polyurethane elastic yarn to a sodium hydroxide solution at 80 ** 5% for 30 minutes, it rinsed enough, and it dried and refining polyurethane elastic yarn of sample No.7 - No.12 was obtained.

[0042]Polyurethane elastic yarn of comparison sample No.2 was completely obtained in a similar manner except not adding an acetyl-cellulose solution. The number of thread cutters of each sample, fineness, intensity, ductility, a modulus, the rate of elastic recovery, moisture absorption, a moisture desorption rate, and strength retention were measured, and the result was shown in Table 2.

[0043]

[Table 2]

	No. 7	No. 8	No. 9	No. 10	No. 11	No. 12	比較 No. 2
添加率 (%)	1	3	5	10	15	20	0
糸切数 (回)	0	0	0	0	1	7	0
細度 (d)	42.0	42.5	42.1	41.8	41.5	41.8	42.5
強度 (g/d)	1.489	1.430	1.338	1.374	1.208	1.012	1.457
伸度 (%)	482	468	426	439	401	398	467
モジュラス (g/d)	0.573	0.549	0.567	0.510	0.450	0.278	0.533
耐摩率 (%)	95.1	95.0	94.7	90.7	88.2	79.1	94.4
吸湿率 (%)	1.7	2.8	3.8	4.2	4.4	4.5	1.3
放湿率 (%)	1.7	2.8	3.7	4.0	4.2	4.4	1.2
耐熱率 (%)	98.3	92.9	91.0	86.7	85.1	76.8	99.4

[0044] Since comparison sample No.2 has not added the acetyl cellulose so that clearly from Table 2, moisture absorption and a moisture desorption rate are low, and biodegradability is not accepted, either. Since sample No.7 has the low appending rate of an acetyl cellulose, sufficient result is not obtained about moisture absorption, a moisture desorption rate, and biodegradation performance, but since sample No.12 has too high the appending rate of an acetyl cellulose, there are many thread cutters and its fall of basic thread physical properties is also remarkable. Sample No.8 of this invention whose appending rate of an acetyl cellulose is 3 to 15 % of the weight - No.11, [on the other hand,] Without spoiling the intensity, the ductility, the modulus, and the rate of elastic recovery which are basic thread physical properties, the outstanding moisture absorption, moisture desorption rate, and biodegradation performance are shown, and it is still clearer from the result of the number of thread cutters that the ** tone at the time of spinning is good.

[0045]

[Effect of the Invention] In order to dissolve in the solvent used for the method of spinning usual polyurethane elastic yarn dryly, to make it liquefied by making into an acetyl cellulose the cellulose which has hygroscopicity and biodegradability and to make a spinning undiluted solution contain by this invention as mentioned above, Even if it raises an appending rate, it is hard to worsen a ** tone, and alkali treatment of the acetyl-cellulose content polyurethane elastic yarn obtained further is carried out, an acetyl cellulose is deacetylated, and cellulose is reproduced.

Therefore, refining polyurethane elastic yarn possessing the outstanding hygroscopicity and biodegradability can be obtained, without intermingling cellulose uniformly and spoiling basic thread physical properties, such as fracture strong ductility and stress, in polyurethane elastic yarn.

[Translation done.]